

PAT-NO: JP361037815A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61037815 A  
TITLE: WATER-SOLUBLE POLYESTER RESIN  
PUBN-DATE: February 22, 1986

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
WAKABAYASHI, TOSHIHIRO  
FUKUSHIMA, YASUHIRO  
YANAI, KIYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
GOOU KAGAKU KOGYO KK N/A

APPL-NO: JP59161199  
APPL-DATE: July 30, 1984

INT-CL (IPC): C08G063/12, C09J003/16  
US-CL-CURRENT: 528/295

ABSTRACT:

PURPOSE: A novel water-soluble polyester resin prepared from a reactant mixture mainly consisting of a diol component and a dicarboxylic acid component and further containing an at least tribasic carboxylic acid and a sulfonate of a diol or of a dicarboxylic acid.

CONSTITUTION: In conducting the polymerization by using a diol component (e.g., at least one member selected from among glycols and aliphatic, alicyclic and aromatic diols) and a dicarboxylic acid component (e.g., at least one member selected from among aliphatic, alicyclic and aromatic acids), 5~40mol%, based on the total carboxylic acid component, at least

tribasic  
carboxylic acid (e.g., hemimellitic or trimellitic acid) and  
3~20mol%,  
based on the total carboxylic acid component, sulfonate of a diol or  
of a  
dicarboxylic acid (e.g., sulfophthalic acid or sodium  
sulfoisophthalate) are  
used as reactants to obtain the desired water-soluble polyester  
resin.

COPYRIGHT: (C)1986, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-37815

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)2月22日

C 08 G 63/12  
// C 09 J 3/166537-4J  
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑥ 発明の名称 水溶性ポリエステル樹脂

⑦ 特 願 昭59-161199

⑧ 出 願 昭59(1984)7月30日

⑨ 発 明 者 若 林 俊 博 城陽市平川野原37-22  
⑨ 発 明 者 福 島 泰 人 宇治市大久保町旦椋51番地 西大久保団地23棟505号  
⑨ 発 明 者 柳 井 清 宇治市明星町2-6-169  
⑩ 出 願 人 互応化学工業株式会社 宇治市伊勢田町井尻58番地  
⑪ 代 理 人 弁理士 安藤 惇逸

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水溶性ポリエステル樹脂

## 2. 特許請求の範囲

(1) ジオール成分とジカルボン酸成分を主成分として重合してなるポリエステル樹脂において、その反応成分中に3価以上の多価カルボン酸を全カルボン酸成分に対して5~40モル%含み、かつジオール又はジカルボン酸のスルホン酸塩を全カルボン酸成分に対して3~20モル%含むことを特徴とする水溶性ポリエステル樹脂。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な水溶性ポリエステル樹脂に関する。さらに詳細には本発明は、各種フィルム、紙、金属の接着剤、或いは天然繊維、半合成繊維、合成繊維の加工剤などとしての用途を有する

水溶性ポリエステル樹脂に関する。

(従来技術)

従来から、織物の加工に使用されていた酢酸ビニル系樹脂やアクリル系樹脂は、特に合成繊維の加工の分野における最近のより高い要求、例えば無溶剤性、密着性、耐久性などの点で十分とは言えなくなっている。また、これらの酢酸ビニル系樹脂やアクリル系樹脂では、樹脂そのものが燃え易いため十分な防炎効果を生起させるには多量の防炎剤を必要とする一方、耐洗濯性が不足するなどの問題があり、耐久性のある防炎加工が期待できなかった。

他方、従来のポリエステル樹脂の水溶化には、ポリオキシエチレンのような親水性モノマーの使用によるものがあつたが、これらは十分な水溶性を与えないため、水溶液安定性、特に希釈安定性が不足していた。また、3価以上の多価カルボン酸に起因する残存カルボキシルの中和により水溶化するものもあつたが、カルボキシル基の少ないものについては十分な水溶性と反応性が得られ

ず、十分な水溶化に必要なカルボキシル基を残すために多価カルボン酸の配合量を多くしたものはポリエステル樹脂の製造時にゲル化を起し易く、さらにはポリエステル樹脂本来の高接着力が犠牲になったり、ポットライフが短くなるなどの欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記のような従来技術の難点を解消すると共に密着性、耐候性、難燃性のみならず水溶液安定性、無溶剤性、耐久性に優れた水溶性ポリエステル樹脂を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための技術的手段)

本発明に係る水溶性ポリエステル樹脂は、ジオール成分とジカルボン酸成分を主成分として重合してなるポリエステル樹脂において、その反応成分中に3価以上の多価カルボン酸を全カルボン酸成分に対して5～40モル%含み、かつジオール又はジカルボン酸のスルホン酸塩を全カルボン酸成分に対して3～20モル%含むことを特徴としている。

## 3

ロピリデンジフェノール、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-チオジフェノール、o-ジヒドロキシベンゼン、m-ジヒドロキシベンゼン、p-ジヒドロキシベンゼン、p-キシレンジオール、1,5-ジヒドロキシナフタリン、及び2,5-ジヒドロキシナフタリン等である。

また、本発明におけるジカルボン酸成分としては、1種又は2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族酸を使用することができる。そのようなジカルボン酸の例は、シュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェン酸、4,4'-オキシジ安息香酸、4,4'-スルホニルジ安息香酸、ナフタル酸、1,2-ナフタリンジ

カルボン酸、1,4-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸、及び2,8-ナフタリンジカルボン酸などである。なお、本発明におけるジカルボン酸成分には、上述の酸に対応する無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物などが含まれる。

次に、本発明における3価以上の多価カルボン酸の例としては、ヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメジン酸、メロファン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸、シクロプロパン-1,2,3-トリカルボン酸、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、及びエタンテトラカルボン酸などがある。なお、本発明における3価以上の多価カルボン酸には、上述の酸に対応する無水物、エステル、酸クロライドなどが含まれる。

さらに、本発明におけるジオール又はジカルボン酸のスルホン酸塩の例としては、スルホフタル酸、スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホナフタリン-2,7-ジカルボン酸、及

## 4

カルボン酸、1,4-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸、及び2,8-ナフタリンジカルボン酸などである。なお、本発明におけるジカルボン酸成分には、上述の酸に対応する無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物などが含まれる。

次に、本発明における3価以上の多価カルボン酸の例としては、ヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメジン酸、メロファン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸、シクロプロパン-1,2,3-トリカルボン酸、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、及びエタンテトラカルボン酸などがある。なお、本発明における3価以上の多価カルボン酸には、上述の酸に対応する無水物、エステル、酸クロライドなどが含まれる。

さらに、本発明におけるジオール又はジカルボン酸のスルホン酸塩の例としては、スルホフタル酸、スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホナフタリン-2,7-ジカルボン酸、及

ビスルホサリチル酸などのナトリウム塩或いはカリウム塩などがある。

#### (作用)

本発明に係る水溶性ポリエステル樹脂では、1分子中に、3価以上の多価カルボン酸に由来する複数のカルボキシル基を有し、ポリエチレンイミンなどの架橋性樹脂と反応させたものは、3次元網目構造の耐水性、耐溶剤性かつ高融点又は不融の皮膜を形成する。

なお、その3価以上の多価カルボン酸の使用量は、全カルボン酸成分に対して5～40モル%、好ましくは10～30モル%である。その使用量が5モル%未満の場合は架橋剤との反応性に乏しく、十分な耐洗滌性、耐ドライクリーニング性が得られない。また、その使用量が40モル%を超える場合は重合度が低くなって接着性、耐久性の低下を来し、さらに架橋剤との混合組成物のポットライフが短くなってくる。

また、本発明に係る水溶性ポリエステル樹脂では、ジオール又はジカルボン酸のスルホン酸塩に

よって水溶化するものであり、カルボキシル基を分子中に少量から多量にわたって広範囲に導入することが可能であり、またそのスルホン酸塩を少量配合しても十分な水溶性を示すので、他のカルボキシル基の水酸化アルカリ金属塩、アンモニア或いはアルカノールアミンでのみ中和された水溶性ポリエステル樹脂に比較して、高い水溶液安定性を与える。

なお、そのスルホン酸塩の使用量は、3～20モル%、好ましくは5～10モル%である。その使用量が3モル%未満の場合は水溶液の長期にわたる安定性が確保できず、またその使用量が20モル%を超える場合は架橋後のポリマーの耐水性、耐久性が低下する傾向を示して好ましくない。

#### (実施例1～10)

次に、本発明の実施例を比較例と共に示して、本発明を説明する。

まず、実施例1の水溶性ポリエステル樹脂を次のように調製した。テレフタル酸 137g (0.83モ

7

ル)、イソフタル酸69g (0.41モル)、アジピン酸29g (0.2モル)、エチレングリコール 223g (3.6モル)、5-スルホイソフタル酸ソーダ47g (0.16モル)を12フラスコ中で不活性ガスを通じつつ加熱を行ない、水分を留去しつつ3時間を要して250℃まで昇温した。その後冷却し、無水トリメリット酸77g (0.40モル)を投入し、減圧となし、200℃、5mmHgの温度-圧力にて40分重合した。生成した熔融樹脂をフラスコから取り出し、厚さ5mmに固化させた。得られた樹脂は平均分子量が4100、酸価は41であった。

上記のように固化した樹脂200gを細かく碎き、25%安水10gを含んだ80℃の温湯600g中に投入して溶解し、約20分で透明な水溶液を得た。この水溶液を室温で1年間保持したが、良好な安定性を示した。

以上に述べた実施例1と同様にして、表1に示す反応成分組成に基づく実施例2～10及び比較例1～4の各水溶性ポリエステル樹脂水溶液を調製し、実施例1の水溶性ポリエステル樹脂水溶液

8

と共に下記の各種試験に供した。なお、比較例1及び2はジオール又はジカルボン酸のスルホン酸塩を含まず、また比較例3は3価以上の多価カルボン酸を含まない例である。

表1 反応成分組成(単位はg, 下線は全カルボン酸成分に対するモル比)

実施例及び比較例 反応成分	実 施 例										比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
テレフタル酸 モル比	137 <u>0.41</u>	171 <u>0.51</u>	93 <u>0.28</u>	144 <u>0.43</u>	111 <u>0.33</u>	159 <u>0.48</u>	163 <u>0.48</u>		100 <u>0.30</u>		164 <u>0.49</u>	60 <u>0.18</u>	177 <u>0.53</u>	78 <u>0.23</u>
イソフタル酸 モル比	69 <u>0.21</u>	85 <u>0.28</u>	47 <u>0.14</u>	72 <u>0.22</u>	55 <u>0.17</u>			150 <u>0.45</u>			69 <u>0.21</u>	30 <u>0.09</u>	89 <u>0.27</u>	39 <u>0.12</u>
無水フタル酸 モル比									50 <u>0.15</u>	104 <u>0.35</u>				
テトラクロルフタル酸 モル比						148 <u>0.24</u>		182 <u>0.30</u>						
テトラブロモフタル酸 モル比							195 <u>0.21</u>		139 <u>0.15</u>					

11

コハク酸 モル比						24 <u>0.10</u>				108 <u>0.37</u>				
アジピン酸 モル比	29 <u>0.10</u>	29 <u>0.10</u>	58 <u>0.20</u>	29 <u>0.10</u>	44 <u>0.15</u>			29 <u>0.10</u>			29 <u>0.10</u>	67 <u>0.23</u>	29 <u>0.10</u>	44 <u>0.15</u>
無水トリメリット酸 モル比	77 <u>0.20</u>	18 <u>0.05</u>	115 <u>0.30</u>	77 <u>0.20</u>	77 <u>0.20</u>		77 <u>0.20</u>	19 <u>0.05</u>	115 <u>0.30</u>	88 <u>0.23</u>	77 <u>0.20</u>	192 <u>0.50</u>		77 <u>0.20</u>
シクロペンタン-1,2, 3,4-テトラカルボン 酸 モル比						49 <u>0.10</u>		25 <u>0.05</u>						
5-スルホイソフタル 酸ジメチルソーダ塩 モル比	47 <u>0.08</u>	47 <u>0.08</u>	47 <u>0.08</u>	30 <u>0.05</u>	89 <u>0.15</u>	24 <u>0.04</u>		30 <u>0.05</u>		30 <u>0.05</u>			59 <u>0.10</u>	178 <u>0.30</u>

12

スルホサリチル酸ソーダ 2水和物 モル比						18 0.04	48 0.10		48 0.10					
エチレングリコール モル比	223 1.60	281 2.10	199 1.60	223 1.80	223 1.80	223 1.80	112 0.90	149 1.20	199 1.60	112 0.90	223 1.80	199 1.60	273 2.20	273 2.20
プロピレングリコール モル比							137 0.90							
1,4 -ブタンジオール モル比								126 0.70		80 0.50				
1,5 -ペンタンジオール モル比						42 0.20				83 0.40				

13

## (水溶液安定性試験)

実施例1～5と比較例1～2の各水溶性ポリエステル樹脂水溶液について行なった水溶液安定性試験の結果を表2に示す。試験条件としては、密封したビンに樹脂水溶液をとり、それぞれ室内に静置したものと50℃恒温器中で加温したものについて、粘度上昇或いは沈殿を生じるまでの日数又は月数を数えた。

表2 水溶液安定性試験の結果

	室温における 水溶液安定性	50℃における 水溶液安定性
実施例1	1年以上	6カ月以上
実施例2	1年以上	6カ月
実施例3	1年以上	6カ月
実施例4	1年以上	5カ月
実施例5	1年以上	6カ月以上
比較例1	2カ月	20日
比較例2	4カ月	35日

14

## (布の防炎加工用樹脂としての適性試験)

表3に示すように、実施例1、6及び10の各水溶性ポリエステル樹脂水溶液及び架橋剤ポリエチレンイミン（水分散物）と防炎剤（大京化成製）を見かけ1：6の割合に混合し、水で25%に希釈して、それぞれ本発明樹脂使用例1～3をそれぞれ調製した。また、比較として、比較例3及びアクリル樹脂（互応化学製アクリル樹脂エマルジョン）、メラミン樹脂（市販メラミン樹脂）についても同様に配合して、それぞれ比較使用例1～3を調製した。なお、アクリル樹脂及びメラミン樹脂については、樹脂と防炎剤との純分比が他と同じになるようにした。

上記のように調製した各処理液にポリエステル100%のテトロンタフタを浸漬後、絞り率50%に絞り、予備乾燥を100℃で10分行ない、170℃で1分のキュアーを行なった。さらに、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1g/l及びノニオン活性剤2g/lの組成からなるソーピング処理液により、80℃で5分のソーピング後、水洗いし、乾燥を100℃で10分行ない、

—147—

15

160℃で1分のベーキングを行なった。

上記の各試料について行なった、風合試験とミクロバーナー法(45度法)による防炎性試験の結果を表4に、さらに洗濯前後の硬さの測定による耐洗濯性試験の結果を表5にそれぞれ示す。

16

表3 使用例組成(単位は重量部)

使用例 配合成分	本発明樹脂使用例			比較使用例		
	1	2	3	1	2	3
実施例1の樹脂水溶液	5					
実施例6の樹脂水溶液		5				
実施例10の樹脂水溶液			5			
比較例3の樹脂水溶液				5		
ポリエチレニイミン水分散物	1	1	1	1		
アクリル樹脂					4	
メラミン樹脂						2
防炎剤	30	30	30	30	30	30

17



表4 風合及び防炎性試験の結果

試験項目 風合	使用例	本発明樹脂使用例			比較使用例		
		1	2	3	1	2	3
		硬い	稍軟らかい	軟らかい	硬い	硬い	硬い
		炭化面積 (cm <sup>2</sup> ) 炭素 残存 (秒)	炭化面積 (cm <sup>2</sup> ) 炭素 残存 (秒)	炭化面積 (cm <sup>2</sup> ) 炭素 残存 (秒)	炭化面積 (cm <sup>2</sup> ) 炭素 残存 (秒)	炭化面積 (cm <sup>2</sup> ) 炭素 残存 (秒)	炭化面積 (cm <sup>2</sup> ) 炭素 残存 (秒)
防炎性 (マイクロバーナー法)	初期	4.2 0 0	4.0 0 0	4.4 0 0	4.3 0 0	4.4 0 0	4.2 0 0
	洗濯 5回	4.5 0 0	4.3 0 0	4.8 0 0	5.5 0 0	7.0 0 0	8.8 0 0
	D* C 5回	4.5 0 0	4.5 0 0	4.8 0 0	5.4 0 0	7.8 2 -	7.2 3 -
	着火後 3秒加熱	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず
防炎性 (マイクロバーナー法)	初期	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず
	洗濯 5回	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず
	D* C 5回	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず
	着火後 3秒加熱	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず	着火せず

\* 表中、繊維のD Cはドライクリーニングの略記である。

18

表5 耐洗濯性試験の結果(単位はcm)

項目	使用例	本発明樹脂使用例			比較使用例		
		1	2	3	1	2	3
耐洗濯性	洗濯回数 0回	8.68	7.81	7.24	8.84	8.40	8.01
	洗濯回数 1回	8.59	7.73	7.15	8.08	8.02	7.25
	洗濯回数 5回	8.52	7.68	7.10	7.59	7.51	7.07
	洗濯回数 10回	8.44	7.58	7.02	7.22	6.89	6.33

(注)

洗濯方法:

ラングオメーターを使用し、合成洗剤 5g /  
 2、ステンレスボール15個、浴比 1:50の条件  
 下、50℃で30分の洗濯の後、水洗 2分、乾燥で  
 1回洗濯とした。

耐洗濯性:

JIS L1079 5.17 剛軟度 A法、カンチレバ  
 法により、硬さを測定した。硬さの減少の割合  
 が大きいものほど耐洗濯性が悪いことを示して  
 いる。

表4の試験結果から明らかなように、本発明樹脂使用例の場合は硬い風合のものから軟らかい風合のものまで良好な防炎性と耐久性を示している。これに対して、比較使用例の場合は、初期の防炎性は比較的良好であるが洗濯後或いはドライクリーニング後に防炎性の低下がみられる。これは、表5の試験結果が示すように、比較使用例の場合は耐洗濯性が不足しており、繊維表面からの脱落が多くなるためである。

(発明の効果)

以上のように、本発明に係る水溶性ポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の持つ優れた密着性、耐候性、難燃性に加えて、水溶性であるために溶剤を含まないことによる優れた無公害性、また可架橋性であることによる極めて優れた耐久性、さらには優れた水溶液安定性、高接着性を有し、従って各種フィルム、紙、金属の接着剤、或いは天然繊維、半合成繊維、合成繊維の加工剤、特に合成繊維の硬仕上げ加工や耐久性防炎加工などとしての用途を有している。

既述のように、本発明に係る水溶性ポリエステル樹脂は1分子中に、3価以上の多価カルボン酸に由来する複数のカルボキシル基を有し、ポリエチレンイミンなどの架橋性樹脂と反応させたものは、3次元網目構造の耐水性、耐溶剤性かつ高融点又は不融の皮膜を形成し、ポリエステル樹脂特有の優れた化学的、物理的性質を示すものである。その一例としてカーテンやカーベットの防炎加工に使用すれば、優れた密着性、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性と防炎性を与える。即ち、本発明に係る水溶性ポリエステル樹脂は難燃性であるため通常より少量の防炎剤の使用で十分な防炎効果があり、耐久性のある防炎加工が可能である。

また、既述のように、本発明に係る水溶性ポリエステル樹脂はジオール又はジカルボン酸のスルホン酸塩によって水溶化するものであり、カルボキシル基を分子中に少量から多量にわたって広範囲に導入することが可能であり、他の架橋剤との高い反応性を示すものから、極めて長いポットラ

イフをもつものまで、多様な性質をもたせることができる。

以上

代理人 弁理士 安 藤 惇 逸